

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106552

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl. ⁵		識別記号		F I	
C 0 8 J	9/28	C E S		C 0 8 J	9/28
	9/36				9/36
					C E S
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)					
(21) 出願番号	特願平9-282500				
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月30日				
(71) 出願人	000221627 東燃化学株式会社 東京都渋谷区広尾一丁目1番39号				
(72) 発明者	開米 教充 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内				
(72) 発明者	滝田 耕太郎 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内				
(72) 発明者	河野 公一 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内				
(74) 代理人	弁理士 河備 健二				
					最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水化ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超高分子量ポリオレフィンを含有する組成物から製造される水処理膜、精密濾過膜等の用途に用いられる孔径が大きく、高強度で、高透過性でかつ親水性のポリオレフィン微多孔膜の提供。

【解決手段】 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜であって、空孔率が50%以上及び透気度が60ガーレー秒以下のポリオレフィン微多孔膜の細孔の表面及び膜表面に、アクリル系モノマーを5〜40重量%グラフト重合させた親水性ポリエチレン微多孔膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを含む 1 重量%以上含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜であって、空孔率が 50%以上及び透気度が 60 ガーレー秒以下のポリオレフィン微多孔膜の細孔の表面及び膜表面に、アクリル系モノマーを 5~40 重量%グラフト重合させた親水性ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 2】 グラフト重合前の微多孔膜が、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有するポリオレフィン組成物 5~40 重量%と溶媒 95~60 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイリップより押し出し、冷却してフィルムを成形後、残存溶媒を除去し、乾燥、熱固定することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜である請求項 1 記載の親水性ポリオレフィン微多孔膜。

【請求項 3】 重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有するポリオレフィン組成物 5~40 重量%と溶媒 95~60 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイリップより押し出し、冷却してフィルムを成形後、残存溶媒を除去し、乾燥することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の細孔の表面及び膜表面に、アクリル系モノマーを 5~30 重量%グラフト重合させることを特徴とする親水性ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項 4】 アクリル系モノマーのグラフト重合法が、電離性放射線処理法である請求項 2 記載の親水性ポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超高分子量ポリオレフィンを含有する親水性ポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関し、特に透水量の高い親水性ポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、分離膜、水処理膜、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜、透湿防水衣料等の各種用途に用いられている。従来から、ポリオレフィンに有機媒体及び微粉末シリカ等の無機粉体を混合し溶融成形後、有機媒体及び無機粉体を抽出して微多孔膜を得る方法は知られているが、無機物の抽出する工程が必要であり、得られた膜の透過性は無機粉体の粒径によるところが大きく、その制御は難しかった。

【0003】また、超高分子量ポリオレフィンを用いた高強度の微多孔膜の製造法が種々提案されている。例えば、特開昭 60-242035 号公報、特開昭 61-195132 号公報、特開昭 61-195133 号公報、特開昭 63-39602 号公報、特開昭 63-273651 号公報等には、超高分子量ポリオレフィンを含むポ

リオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状シートを加熱延伸、溶媒の抽出除去による微多孔膜を製造する方法が記載されているが、これらの技術によるポリオレフィン微多孔膜は孔径が小さく、孔径分布が狭いことが特徴で、電池用セパレーター等には好適であったがサブミクロン単位の孔径の微多孔膜は得られていなかった。

【0004】また、ポリエチレン微多孔膜は疎水性であるため、有機電解液系電池用セパレーターとして用いることができるが、水溶液系電池用セパレーター又は水処理膜として用いる場合には、界面活性剤などにより微多孔膜を親水化処理しなければならなかった。水溶液系電池用セパレーター又は水処理膜として、界面活性剤処理をしたポリエチレン微多孔膜を用いる場合においては、電解液中または水溶液中に長時間浸漬させていると界面活性剤が溶け出して、親水基の減少とともに電池の出力又は水処理能力が低下してしまうという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、超高分子量ポリオレフィンを含有する組成物から製造される水処理膜、精密濾過膜等の用途に用いられる孔径が大きく、高強度で、高透過性でかつ親水性のポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、超高分子量ポリオレフィンを含有する組成物を特定濃度で溶媒と混合した溶液から押し出し、冷却、脱溶媒、乾燥及び熱固定工程により得た高透過性のポリオレフィン微多孔膜をアクリル系モノマーでグラフト重合処理させることにより、高透過性でかつ親水性のポリオレフィン微多孔膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜であって、空孔率が 50%以上及び透気度が 60 ガーレー秒以下のポリオレフィン微多孔膜の細孔の表面及び膜表面に、アクリル系モノマーを 5~40 重量%グラフト重合させた親水性ポリエチレン微多孔膜であり、その製造方法は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを 1 重量%以上含有するポリオレフィン組成物 5~40 重量%と溶媒 95~60 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をダイリップより押し出し、冷却してフィルムを成形後、残存溶媒を除去し、乾燥、熱固定することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の細孔の表面及び膜表面に、アクリル系モノマーを電離性放射線処理により 5~40 重量%グラフト重合させることを特徴とする親水性ポリエチレン微多孔膜の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】

1. ポリオレフィン組成物

本発明の親水性ポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物からなる微多孔膜を基材とするものである。本発明で用いるポリオレフィン微多孔膜は、平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有するポリオレフィンからなる。超高分子量ポリオレフィンの含有率が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。

【0009】特に、本発明のポリオレフィン組成物は、重量平均分子量 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィン(A)と重量平均分子量 5×10^5 未満のポリオレフィン(B)の混合物であるのが好ましく、その重量比である(B)/(A)が0.2~2.0、好ましくは0.5~1.0であるポリオレフィン組成物が望ましい。ポリオレフィン組成物中の(B)/(A)の重量比が0.2未満では、得られるゲル状シートの厚み方向の収縮が起きやすく透過性が低下し、また溶液粘度が高くなり成形加工性が低下する。また、(B)/(A)の重量比が2.0を超えると低分子量成分が多くなり、ゲル構造が緻密化し、得られる微多孔膜の透過性が低下する。

【0010】重量平均分子量が 5×10^5 以上の超高分子量ポリオレフィンとしては、重量平均分子量が、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^6$ である。重量平均分子量が 5×10^5 未満のポリオレフィンの分子量の下限としては 1×10^5 以上のものが好ましい。 1×10^5 未満のポリオレフィンを用いると、上述のように膜の透過性が低下し、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。

【0011】上記ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体、2段重合体、又は共重合体及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレン(特に高密度ポリエチレン)及びこれらの組成物等が好ましい。

【0012】なお、上記ポリオレフィン組成物の分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は300以下、特に5~50であるのが好ましい。分子量分布が300をこえると、低分子量成分により膜の透過性が低下するため好ましくない。このポリオレフィン組成物は、上記分子量及び分子量分布を有していれば、多段重合によるものであっても、2種以上のポリオレフィンによる組成物であっても、いずれでもよい。

【0013】なお、上述したような超高分子量成分を含有するポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材などの各種添加剤を本発明の目的を損

なわない範囲で添加することができる。

【0014】2. 微多孔膜の製造方法

本発明の微多孔膜の製造方法は、上述のポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより、溶液を調製する。この溶媒としては、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などを用いることができる。またこの溶媒の粘度としては、25℃における粘度が30~500cSt、特に50~200cStであるのが好ましい。25℃における粘度が30cSt未満では、不均一吐出を生じ、混練が困難であり、一方500cStを超えると、後工程での脱溶媒が容易でなくなる。

【0015】加熱溶解は、ポリオレフィン組成物を溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行うか、又は押出機中で均一混合して溶解する方法で行う。溶媒中で攪拌しながら溶解する場合は、温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には140~250℃の範囲である。ポリオレフィン組成物の高濃度溶液から微多孔膜を製造する場合は、押出機中で溶解するのが好ましい。

【0016】押出機中で溶解する場合は、まず押出機に上述したポリオレフィン組成物を供給し、熔融する。熔融温度は、使用するポリオレフィンの種類によって異なるが、ポリオレフィンの融点+30~100℃が好ましい。例えば、ポリエチレンの場合は160~230℃、特に170~200℃であるのが好ましく、ポリプロピレンの場合は190~270℃、特に190~250℃であるのが好ましい。次に、この熔融状態のポリオレフィン組成物に対して、液状の溶媒を押出機の途中から供給する。

【0017】ポリオレフィン組成物と溶媒との配合割合は、ポリオレフィン組成物と溶媒の合計を100重量%として、ポリオレフィン組成物が5~40重量%、好ましくは10~30重量%であり、溶媒が95~60重量%、好ましくは90~70重量%である。ポリオレフィン組成物が5重量%未満では(溶媒が95重量%を超えると)、シート状に成形する際に、ダイ出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形性、自己支持性が困難となる。一方、ポリオレフィン組成物が40重量%を超えると、(溶媒が60重量%未満では)、厚み方向の収縮が大きくなり、空孔率が低下し、大孔径を有する微多孔膜が得られず、また成形加工性も低下する。この範囲において濃度を変えることにより、膜の透過性をコントロールすることができる。

【0018】次に、このようにして熔融混練したポリオレフィン組成物の加熱溶液を直接に、あるいはさらに別の押出機を介して、または一旦冷却してペレット化した後、再度押出機を介して、ダイ等から押し出して成形する。ダイは、通常長方形の口金形状をしたシートダイが

用いられるが、2重円筒状の中空系ダイ、インフレーションダイ等も用いることができる。シートダイを用いた場合のダイギャップは通常0.1~5mmである。押し出し成形時には140~250℃に加熱して押し出す。

【0019】ダイから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状シートに形成される。冷却は、ダイを冷却するか、ゲル状シートを冷却する方法による。ゲル状シートの冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷却ロールに接触させる方法などを用いることができる。冷却ロールを用いて冷却10する場合、ダイから冷却ロールの間隔は、5mm~100mm、特に5mm~50mmにするのが好ましい。樹脂溶液の粘度が低い場合は、ダイから冷却ロールの間隔が長いと得られたシートはネックインを起こしやすく短いほうが好ましい。冷却ロールの温度は、30℃~ポリオレフィン結晶化温度、特に40~90℃にするのが好ましい。冷却ロール温度が高すぎると、ゲル状シートは徐冷されてゲル構造を形成するポリオレフィンのラメラ構造を構成する壁が厚くなり、微多孔は独立泡になり易いため、脱溶媒性が低下し透過性が低下する。冷却20ロール温度が低すぎると、ゲル状シートは急冷されてゲル構造が緻密になり過ぎるため、孔径が小さくなり、透過性が低下する。引き取り速度は、1~20m/分、特に3~10m/分が好ましい。引き取り速度が速過ぎるとシートがネックインを起こし、遅いほうが好ましい。

【0020】ダイから押し出され、冷却されて得られたゲル状シートは、溶液で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩炭素などの塩素化30炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などにより行うことができる。

【0021】上述のような洗浄は、成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥40するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した成形物は、結晶分散温度~融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。熱固定温度が融点を超えると、樹脂が溶融してしまう。熱固定処理の時間は、熱固定温度により異なるが、10秒から10分間行なうのが好ましい。

【0022】ゲル構造の壁は、1~数層のポリオレフィンラメラからなっているが、熱固定によって結晶が安定化し、ラメラ層が均一化される。そのため小孔径部分は50少なくなり、平均孔径は若干大きくなり、透過性はさら

に高くなる。また、孔径分布は、広くなだらかなものが、熱固定によってシャープになる。以上のようにして得られたポリオレフィン微多孔膜は、透気度が5~60秒/100cc、空孔率が50~95%、平均孔径が0.05~1.0μmの孔径の大きい高透過性膜である。

【0023】3. グラフト重合処理

本発明の親水性ポリオレフィン微多孔膜は、上述したポリオレフィン微多孔膜に電離性放射線を照射又はプラズマ照射して、微多孔膜内部にラジカルを生成させ、アクリル系モノマーを気相または液相にて微多孔膜に接触させ、アクリル系モノマーをグラフト重合して製造される。電離性放射線はポリオレフィン微多孔膜の内部まで透過するため、電離性放射線重合法によれば膜の細孔の表面及び膜表面にほぼ均一にグラフト重合体が形成される。電離性放射線としては、α線、β線、γ線およびX線をあげることができるが、取り扱いの上からβ線（電子線）による電子線グラフト重合法が好ましく用いられる。

【0024】電子線照射グラフト重合法としては、前記の微多孔膜とアクリル系モノマーを共存させて同時に電子線を照射する同時照射法、および予め微多孔膜に電子線を照射した後にアクリル系モノマーを反応させる前照射法がある。アクリル系モノマーの単独重合を抑制することができることから前照射法を用いることが好ましい。

【0025】前照射法では微多孔膜に加速電圧100~5000keVが好ましく、より好ましくは200~800keVの電子線を照射する。電子線の照射はプラズマ法の如く不活性ガス雰囲気下を必要とせず、空気雰囲気下で行なうことができる。照射線量としては10~500kGyが適当であり、好ましくは50~200kGyである。10kGy未満ではアクリル系モノマーのグラフトが十分に行なわれず、500kGyを超えると微多孔膜が劣化することがある。次いで電子線照射したポリオレフィン微多孔膜をアクリル系モノマー溶液に浸漬処理してグラフト重合体を形成する。

【0026】プラズマ照射グラフト重合法としては、圧力が 10^{-2} ~10mbarとなるアルゴン、ヘリウム、窒素、空気等の雰囲気下で、通常、周波数1~30MHz、出力1~1000Wで、1~1000秒のプラズマ処理を前記微多孔膜に対して行い、微多孔膜の表面にラジカルを発生させた後、アクリル系モノマー溶液に浸漬処理してグラフト重合体を形成する。

【0027】グラフト重合するアクリル系モノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリル、スチレン及びその誘導体等が用いられる。これらの1種類または複数種類を選択して用いることができる。また、必要に応じて、上記アクリル系モノ

マーをグラフト重合させる際に、架橋剤を存在させることが好ましい。この架橋剤としては、分子中に2個以上の2重結合有するもので、例えばジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジアクリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラエチレングリコールアクリレートがあげられる。上記したモノマーの中ではアクリル酸、メタクリル酸、またはこれらのエステルからなるモノマー、アクリルアミドまたはその誘導体からなるアクリル系モノマーを用いるのが好ましい。

【0028】また、上記モノマーの単独重合を防止するためにモール塩（硫酸アンモニウム鉄（II）・六水和物）、ハイドロキノンモノメチルエーテルのような重合禁止剤、およびイソプロピルアルコール（IPA）、二塩化エチレンなどを併用することもできる。

【0029】グラフト重合するアクリル系モノマーは、水および有機溶媒、好ましくは低級アルコール、より好ましくはイソプロピルアルコールが10～50容量%の水/アルコールの混合溶媒に溶解またはけん濁させ、アクリル系モノマーの均一溶液またはエマルジョンを調製する。なお、この際必要に応じて界面活性剤を用いてもよい。この界面活性剤は、水または有機溶媒中に0.1～50容量%を含有することが好ましい。

【0030】また、アクリル系モノマーは、0.1～50容量%が好ましく、より好ましくは0.5～20容量%で、前記の水および有機溶媒は、99.9～50容量%が好ましく、より好ましくは99.5～80容量%である。アクリル系モノマーが、0.1重量部未満では、微多孔膜内部に十分な量のグラフト重合体を形成することができず、一方、アクリル系モノマーの量が50容量%を超すと、重合量の制御が困難となる。

【0031】さらに、架橋剤は、前記のアクリル系モノマーの容量に対し、好ましくはその0.1～10容量%を、より好ましくはその1～5容量%をさらに加える。架橋剤の量がアクリル系モノマーに対して0.1重量%未満では、得られる親水性微多孔膜の保液率の向上がみられず、一方10容量%を超えると本発明の効果が発現されず、むしろモノマーの重合が先行されるために好ましくない。

【0032】ポリオレフィン微多孔膜内部に前述のように電子線、またはプラズマを照射してラジカルを生成させ、このポリオレフィン微多孔膜を上記の架橋剤が存在下のアクリル系モノマーの均一溶液またはエマルジョンに接触させる。具体的には、上記の架橋剤が存在下のアクリル系モノマーの均一溶液またはエマルジョンに、ラジカルを生成させたポリエチレン微多孔膜を浸漬するのがよい。なお、この操作は、窒素ガス、アルゴンガス等をアクリル系モノマーの均一溶液またはエマルジョンにバブリングしながら行なう。このときアクリル系モノマ

ーの均一溶液またはエマルジョンの温度は好ましくは0～90℃、より好ましくは20～60℃である。

【0033】上記処理は、アクリル系モノマーのグラフト率が5～40重量%になるまで行なう。好ましくはグラフト率が9～30重量%で、より好ましくは15～30重量%である。グラフト率が5重量%より小さいと、親水性が十分でなく、グラフト率が40重量%を超えると、膜の透過性が失われ好ましくない。処理時間は、アクリル系モノマーの均一溶液またはエマルジョンの温度により異なるが、例えば、40℃では10～40分程度である。次に得られたグラフト微多孔膜を水、トルエン、キシレン等で一昼夜洗浄し、真空乾燥させる。

【0034】以上の電子線グラフト重合法により、微多孔膜にはほぼ均一にアクリル系モノマーのグラフト重合体が膜の細孔の表面及び膜表面に形成された目的の親水性微多孔膜を得ることができる。

【0035】本発明の製造方法によるポリオレフィン微多孔膜は、超高分子量ポリオレフィン成分1重量%以上を含有し、 M_w/M_n が5～300のポリオレフィン組成物からなり、空孔率が大きく、平均孔径が大きく、薄膜で十分な機械的強度を有する微多孔膜を用いて、架橋剤の存在下にアクリル系モノマーを電離性放射線グラフト重合処理することにより、グラフト重合体が基材となる膜の細孔の表面及び膜表面まで均一に形成され、かつ、重合体が架橋しているために、親水性が一段と優れ、透水量が高く水処理フィルターとして好適である。

【0036】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明は以下の例に限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(1) 重量平均分子量：ウォーターズ（株）製のGPC装置を用い、カラムに東ソー（株）製GMH-6、溶媒にo-ジクロロベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法により測定した。

(2) 膜厚：断面を走査型電子顕微鏡により測定した。

(3) 空孔率：重量法により測定した。

(4) 平均孔径：Perm-Porometer（Porous Materials Inc. 社製）にて測定した。

(5) グラフト率：グラフト重合反応前後の重量差を測定して、その重量増加率を計算してグラフト率をもとめた。

(6) 透気度：JIS P8117に準拠して測定した。

(7) 透水量：Perm-Porometer（Porous Materials Inc. 社製）にて測定した。

【0037】実施例1

重量平均分子量が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチ

レン (UHMWPE) 20重量%と重量平均分子量が 3.0×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) 80重量%とからなるポリエチレン組成物に、酸化防止剤をポリエチレン組成物100重量部当たり0.375重量部を加えたポリエチレン組成物を得た。このポリエチレン組成物20重量部を二軸押出機に投入し、二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン80重量部を供給し、200℃、200rpmで熔融混練して、押出機中にてポリエチレン溶液を調製し、押出機の先端に設置されたTダイ (ダイギャップ0.6mm) から押し出し、ダイとロールの間隔を20mm、冷却ロール温度を80℃、引き取り速度を5m/分の条件でゲル状シートを押し出した。得られたシートを塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、40℃で乾燥し、さらに125℃で熱固定を行いポリエチレン微多孔膜を得た。このポリエチレン微多孔膜は膜厚50μm、空孔率72%、孔径0.3μm、透過度20ガーレー秒であった。

【0038】次いで、この膜に加速電圧250kV、照射線量100kGyの電子線照射を施し、直ちに10vol%アクリル酸水溶液中に浸漬し、窒素バブリング下で30分間反応させた。その後蒸留水中で2時間超音波洗浄を行い、80℃で6時間真空乾燥を施し、アクリル酸グラフト率 (基剤に対する重量増加率) が18重量%の親水性ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を測定した結果を表1に示す。

【0039】実施例2

実施例1において、アクリル酸のグラフト重合処理を10vol%アクリル酸水溶液中で30分間反応を行う代わりに、20vol%アクリル酸水溶液中で60分間反応させること以外は、実施例1と同様の方法によりアクリル酸グラフト率重量%の親水化ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を測定した結果を表1に示す。

【0040】実施例3

実施例1において、アクリル酸のグラフト重合処理を10vol%アクリル酸水溶液中で30分間反応を行う代わりに架橋剤としてジビニルベンゼンを1重量部加えた*

*10vol%アクリル酸水溶液 (アクリル酸:水:イソプロピルアルコール=10:70:20) 中で30分間反応させること以外は、実施例1と同様の方法によりアクリル酸グラフト率20wt%の親水化ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を測定した結果を表1に示す。

【0041】実施例4

実施例1において、電子線照射の代わりにプラズマ処理 (使用電力10W、照射時間60秒、内圧0.1mbar、Ar雰囲気下) を施す以外は、実施例1と同様の方法により、アクリル酸グラフト率14wt%の親水化ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を測定した結果を表1に示す。

【0042】比較例1

実施例1において得られたグラフト未処理のポリエチレン微多孔膜の透水量を測定した結果を表1に示す。

【0043】比較例2

実施例1において、アクリル酸のグラフト重合処理を10vol%アクリル酸水溶液中で30分間反応を行う代わりに、30vol%アクリル酸水溶液中で60分間反応させること以外は、実施例1と同様の方法によりアクリル酸グラフト率120重量%の親水化ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を測定した結果を表1に示す。

【0044】比較例3

実施例1で得られたポリエチレン微多孔膜を115℃において5×5倍に延伸し、洗浄、乾燥、熱固定 (115℃) を施し、膜厚25μm、空孔率40%、孔径0.03μm、透気度300ガーレー秒のポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を表1に示す。

【0045】比較例4

比較例3において得られたポリエチレン微多孔膜に実施例1と同様に親水化処理を施し、アクリル酸グラフト率20wt%の親水化ポリエチレン微多孔膜を得た。この膜の透水量を表1に示す。

【0046】

【表1】

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ポリオレフィン微多孔膜								
膜厚 (μm)	50	50	50	50	50	50	25	25
空孔率 (%)	72	72	72	72	72	72	45	45
孔径 (μm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.03	0.03
透気度 (ガーレー秒)	20	20	20	20	20	20	300	300
グラフト処理微多孔膜								
グラフト率 (wt%)	18	30	20	14	—	120	—	20
透水量 (l/m ² ・hr・kg/cm ²)	23265	19956	26510	18050	9534	8421	256	363

【0047】表1から明らかなように、本発明の方法により得られた孔径の大きい微多孔膜に、本発明の範囲内の量のアクリル酸グラフト重合処理を電子線照射法によって行くと、透水量の大きい親水性微多孔膜が得られる（実施例1～3）。また、プラズマ処理法によっても、同様に透水量の大きい親水性微多孔膜が得られる（実施例4）。一方、グラフト重合を行わないと、十分な透水量が得られない（比較例1）、グラフト重合率が高すぎると透水性が損なわれる（比較例2）。また、微多孔膜の製造時に、延伸操作が加わると、得られた微多孔膜の孔径は小さくなり、未グラフト重合処理の微多孔膜の透*

* 水量は小さく（比較例3）、そのグラフト処理化を行っても十分な透水量が得られないことが分かる。

【0048】

【発明の効果】本発明の親水性ポリオレフィン微多孔膜は、特定の分子量範囲の超高分子量ポリオレフィンを含む組成物から得られた孔径の大きな微多孔膜に、アクリル系モノマーでグラフト重合処理したことにより得られるため、水処理膜、精密濾過膜等の用途に用いられる孔径が大きく、高強度で、高透過性でかつ親水性のポリオレフィン微多孔膜である。

フロントページの続き

(72)発明者 船岡 英彦
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東
燃化学株式会社技術開発センター内

